

明 細 書

希土類永久磁石材料の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、焼結磁石体の残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させた R-Fe-B 系永久磁石の製造方法に関し、特に小型あるいは薄型用高性能希土類永久磁石材料の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] Nd-Fe-B 系永久磁石は、その優れた磁気特性のために、ますます用途が広がってきている。近年、磁石を応用したコンピュータ関連機器、ハードディスクドライブや CD プレーヤー、DVD プレーヤー、携帯電話をはじめとする電子機器の軽薄短小化、高性能化、省エネルギー化に伴い、Nd-Fe-B 系磁石、中でも特に小型あるいは薄型の Nd-Fe-B 系焼結磁石の高性能化が要求されている。
- [0003] 磁石の性能の指標として、残留磁束密度と保磁力の大きさを挙げることができる。Nd-Fe-B 系焼結磁石の残留磁束密度増大は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の体積率増大と結晶配向度向上により達成され、これまでに種々のプロセスの改善が行われてきている。保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、Nd 量を増やした組成合金を用いる、あるいは効果のある元素を添加する等、様々なアプローチがある中で、現在最も一般的な手法は Dy や Tb で Nd の一部を置換した組成合金を用いることである。Nd₂Fe₁₄B 化合物の Nd をこれらの元素で置換することで、化合物の異方性磁界が増大し、保磁力も増大する。一方で、Dy や Tb による置換は化合物の飽和磁気分極を減少させる。従って、上記手法で保磁力の増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。
- [0004] Nd-Fe-B 磁石は、結晶粒界面で逆磁区の核が生成する外部磁界の大きさが保磁力となる。逆磁区の核生成には結晶粒界面の構造が強く影響しており、界面近傍における結晶構造の乱れが磁氣的な構造の乱れを招き、逆磁区の生成を助長する。一般的には、結晶界面から 5nm 程度の深さまでの磁氣的構造が保持力の増大に寄与していると考えられている（非特許文献 1）。本発明者らは、結晶粒の界面近傍の

みにわずかなDyやTbを濃化させ、界面近傍のみの異方性磁界を増大させることで、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を増大できることを見出している(特許文献1)。更に、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物組成合金と、DyあるいはTbに富む合金を別に作製した後に混合して焼結する製造方法を確立している(特許文献2)。この方法では、DyあるいはTbに富む合金は焼結時に液相となり、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を取り囲むように分布する。その結果、化合物の粒界近傍でのみNdとDyあるいはTbが置換され、残留磁束密度の低下を抑制しつつ効果的に保磁力を増大できる。

[0005] しかし、上記方法では2種の合金微粉末を混合した状態で1000～1100℃という高温で焼結するために、DyあるいはTbが $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の界面のみでなく内部まで拡散しやすい。実際に得られる磁石の組織観察からは結晶粒界表層部で界面から深さ1～2 μm 程度まで拡散しており、拡散した領域を体積分率に換算すると60%以上となる。また、結晶粒内への拡散距離が長くなるほど界面近傍におけるDyあるいはTbの濃度は低下してしまう。結晶粒内への過度な拡散を極力抑えるには焼結温度を低下させることが有効であるが、これは同時に焼結による緻密化を阻害するため現実的な手法となり得ない。ホットプレスなどで応力を印加しながら低温で焼結する方法では、緻密化は可能であるが、生産性が極端に低くなるという問題がある。

[0006] 一方、焼結磁石を小型に加工した後、磁石表面にDyやTbをスパッタによって被着させ、磁石を焼結温度より低い温度で熱処理することにより粒界部にのみDyやTbを拡散させて保磁力を増大させる方法が報告されている(非特許文献2, 3)。この方法では、更に効率的にDyやTbを粒界に濃化できるため、残留磁束密度の低下をほとんど伴わずに保磁力を増大させることが可能である。また、磁石の比表面積が大きい、即ち磁石体が小さいほど供給されるDyやTbの量が多くなるので、この方法は小型あるいは薄型の磁石へのみ適用可能である。しかし、スパッタ等による金属膜の被着には生産性が悪いという問題があった。

[0007] 特許文献1: 特公平5-31807号公報

特許文献2: 特開平5-21218号公報

非特許文献1: K. -D. Durst and H. Kronmuller, "THE COERCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUN NdFeB MAGNETS",

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 68 (1987) 63–75
非特許文献2:K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, “Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets”, Proceedings of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p. 257 (2000)

非特許文献3:町田憲一、川寄尚志、鈴木俊治、伊東正浩、堀川高志、“Nd-Fe-B系焼結磁石の粒界改質と磁気特性”、粉体粉末冶金協会講演概要集 平成16年度春季大会、p. 202

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、保磁力の大きなR-Fe-B系焼結磁石(RはY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を高い生産性をもって製造する方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、Nd-Fe-B系焼結磁石に代表される R^1 -Fe-B系焼結磁石に対し、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末(なお、 R^1 – R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を磁石表面に存在させた状態で加熱することで、粉末に含まれていた R^2 、 R^3 又は R^4 が磁石体に吸収され、残留磁束密度の減少を著しく抑制しながら保磁力を増大し得ることを見出した。この場合、特に R^3 のフッ化物又は R^4 の酸フッ化物を用いた場合、 R^3 又は R^4 がフッ素と共に磁石体に高効率に吸収され、残留磁束密度が高く、保持力の大きな焼結磁石が得られることを知見し、本発明を完成したものである。
- [0010] 即ち、本発明は、以下の希土類永久磁石材料の製造方法を提供する。

[請求項1]

R^1 -Fe-B系組成(R^1 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)からなる焼結磁石体に対し、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上(R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種

又は2種以上)を含有する粉末を当該磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び粉体を当該磁石の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項2]

熱処理される焼結磁石体が、最大部の寸法が100mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が10mm以下の形状を有することを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項3]

熱処理される焼結磁石体が、最大部の寸法が20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下の形状を有することを特徴とする請求項2記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項4]

R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末の磁石体表面に対する存在量が、この磁石体の表面から距離1mm以内の当該磁石体を取り囲む空間内に、平均的な占有率で10%以上であることを特徴とする請求項1, 2又は3記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項5]

R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末の平均粒子径が100 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項6]

R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上(R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)の R^2 、 R^3 、 R^4 に10原子%以上のDy又はTbの1種以上が含まれることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項7]

R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末を用い、 R^3 及び／又は R^4 と共にフッ素を焼結磁石体に吸収させたことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか

1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項8]

前記 R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末において、 R^3 及び／又は R^4 に10原子%以上のDy及び／又はTbが含まれ且つ R^3 及び／又は R^4 におけるNdとPrの合計濃度が前記 R^1 におけるNdとPrの合計濃度より低いことを特徴とする請求項7記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項9]

前記 R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末において、 R^3 のフッ化物と R^4 の酸フッ化物が合計で10質量%以上含まれ、残部に R^5 の炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物、水素化物から選ばれる1種又は2種以上(R^5 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を含むことを特徴とする請求項7又は8記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項10]

上記熱処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項11]

R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上(R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)からなる平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして前記磁石体表面に存在させることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項12]

上記焼結磁石体を、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄した後、上記粉末を磁石体表面に存在させて上記熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項13]

上記焼結磁石体の表面層を、ショットブラストで除去した後、上記粉末を磁石体表面に存在させて上記熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項

記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[請求項14]

熱処理後の最終処理として、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄処理、研削処理、又はメッキもしくは塗装処理を行うことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、高い残留磁束密度と高い保磁力を有する高性能な永久磁石、特に小型あるいは薄型の永久磁石を高い生産性を持って提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明により作製された磁石体M1の減磁曲線(曲線H1)及び研削加工と熱処理のみの磁石体P1の減磁曲線(曲線K1)を示したグラフである。

[図2]本発明により作製された磁石体M1のSEMによる反射電子像(a)、EPMAによるDy組成像(b)、Nd組成像(c)、F組成像(d)、及びO組成像(e)を示した図である。

[図3]本発明により作製された磁石体M5の減磁曲線(曲線H2)及び研削加工と熱処理のみの磁石体P4の減磁曲線(曲線K2)を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、高い残留磁束密度と大きな保磁力を有するR-Fe-B系希土類永久磁石材料の製造方法に関するものである。

- [0014] 本発明の希土類永久磁石材料の製造方法は、 R^1 -Fe-B系組成からなる焼結磁石体表面に、後述する希土類元素の酸化物、フッ化物又は酸フッ化物を供給して熱処理を行うものである。

- [0015] ここで、R-Fe-B系焼結磁石体は、常法に従い、母合金を粗粉碎、微粉碎、成形、焼結させることにより得ることができる。

- [0016] なお、本発明において、R及び R^1 はいずれもY及びScを含む希土類元素から選ばれるものであるが、Rは主に得られた磁石体に関して使用し、 R^1 は主に出発原料に関して用いる。

- [0017] 母合金は、 R^I 、Fe、Bを含有する。 R^I はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、具体的にはY、Sc、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びLuが挙げられ、好ましくはNd、Pr、Dyを主体とする。これらY及びScを含む希土類元素は合金全体の10～15原子%、特に12～15原子%であることが好ましく、更に好ましくは R^I 中にNdとPrあるいはそのいずれか1種を10原子%以上、特に50原子%以上含有することが好適である。Bは3～15原子%、特に4～8原子%含有することが好ましい。その他、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの中から選ばれる1種又は2種以上を0～11原子%、特に0.1～5原子%含有してもよい。残部はFe及びC、N、O等の不可避免的な不純物であるが、Feは50原子%以上、特に65原子%以上含有することが好ましい。また、Feの一部、例えばFeの0～40原子%、特に0～15原子%をCoで置換しても差支えない。
- [0018] 母合金は原料金属あるいは合金を真空あるいは不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鋳込む、あるいはストリップキャストにより鋳造することで得られる。また、本系合金の主相である $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成に近い合金と焼結温度で液相助剤となるRリッチな合金とを別々に作製し、粗粉碎後に秤量混合する、いわゆる2合金法も本発明には適用可能である。但し、主相組成に近い合金に対して、鋳造時の冷却速度や合金組成に依存して α -Feが残存し易く、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相の量を増やす目的で必要に応じて均質化処理を施す。その条件は真空あるいはAr雰囲気中で700～1,200℃で1時間以上熱処理する。液相助剤となるRリッチな合金については上記鋳造法のほかに、いわゆる液体急冷法も適用できる。
- [0019] 更に、以下に述べる粉碎工程において、 R^I の炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物を0.005～5質量%の範囲で合金粉末と混合することも可能である。
- [0020] 上記合金は、通常0.05～3mm、特に0.05～1.5mmに粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより通常0.2～30 μ m、特に0.5～20 μ mに微粉碎される。

- [0021] 微粉末は磁界中圧縮成形機で成形され、焼結炉に投入される。焼結は真空あるいは不活性ガス雰囲気中、通常900〜1,250℃、特に1,000〜1,100℃で行われる。
- [0022] ここで得られた焼結磁石は、正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を主相として60〜99体積%、特に好ましくは80〜98体積%含有し、残部は0.5〜20体積%のRに富む相、0〜10体積%のBに富む相及び不可避免的不純物により生成した、あるいは添加による炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物からなる。
- [0023] 得られた焼結ブロックは所定形状に研削される。その大きさは特に限定されないが、本発明において、磁石表面に存在させた R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末から磁石体に吸収される R^2 、 R^3 又は R^4 の量は磁石体の比表面積が大きい、即ち寸法が小さいほど多くなるので、上記形状の最大部の寸法は100mm以下、好ましくは50mm以下、特に好ましくは20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が10mm以下、好ましくは5mm以下、特に2mm以下であることが好ましい。より好ましくは磁気異方性化した方向の寸法が1mm以下である。
- なお、上記最大部の寸法及び磁気異方性化した方向の寸法の下限は特に制限されず、適宜選定されるが、上記形状の最大部の寸法は0.1mm以上、磁気異方性化した方向の寸法は0.05mm以上である。
- [0024] 研削加工された磁石体表面には R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末を存在させる。なお、 R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、それぞれ R^2 、 R^3 、 R^4 中10原子%以上、より好ましくは20原子%以上、特に40原子%以上のDy又はTbを含むことが好ましい。
- [0025] この場合、前記 R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末において、 R^3 及び／又は R^4 に10原子%以上のDy及び／又はTbが含まれ且つ R^3 及び／又は R^4 におけるNdとPrの合計濃度が前記 R^1 におけるNdとPrの合計濃度より低いことが、本発明の目的から好ましい。

- [0026] 磁石表面空間における粉末の存在率は高いほど吸収される R^2 、 R^3 又は R^4 量が多くなるので、本発明における効果を達成させるために、上記粉末の存在率は、磁石表面から距離1mm以内の磁石を取り囲む空間内での平均的な値で10容積%以上が好ましく、更に好ましくは40容積%以上である。
- [0027] 粉末を存在させる方法(粉末処理方法)としては、例えば、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する微粉末を水あるいは有機溶剤に分散させ、このスラリーに磁石体を浸した後に熱風や真空により乾燥させる、あるいは自然乾燥させる方法が挙げられる。この他にスプレーによる塗布等も可能である。いずれの具体的手法にせよ、非常に簡便に且つ大量に処理できることが特徴と言える。
- [0028] 上記微粉末の粒子径は、粉末の R^2 、 R^3 又は R^4 成分が磁石に吸収される際の反応性に影響を与え、粒子が小さいほど反応にあずかる接触面積が増大する。本発明における効果を達成させるためには、存在させる粉末の平均粒子径は100 μ m以下、好ましくは10 μ m以下が望ましい。その下限は特に制限されないが、1nm以上が好ましい。なお、この平均粒子径は、例えばレーザー回折法などによる粒度分布測定装置等を用いて質量平均値 D_{50} (即ち、累積質量が50%となるときの粒子径又はメジアン径)などとして求めることができる。
- [0029] 本発明における R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物とは、好ましくはそれぞれ $R^2_2O_3$ 、 R^3F_3 、 R^4OF であるが、これ以外の R^2O_n 、 R^3F_n 、 $R^4O_mF_n$ (m 、 n は任意の正数)や、金属元素により R^2 、 R^3 、 R^4 の一部を置換したあるいは安定化されたもの等、本発明の効果を達成することができる R^2 と酸素を含む酸化物、 R^3 とフッ素を含むフッ化物、 R^4 と酸素とフッ素を含む酸フッ化物を指す。
- [0030] この場合、磁石表面に存在させる粉末は、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物、あるいはこれらの混合物を含有し、この他に R^5 (R^5 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)の炭化物、窒化物、水酸化物、水素化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物を含んでもよく、また R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を用いる場合、 R^5 の酸化物を含んでもよい。更に、粉末の分散性や化学的・物理的吸着を促進するために、ホウ素、窒化ホウ素、シリコン、

炭素などの微粉末やステアリン酸などの有機化合物を含むこともできる。本発明の効果を高効率に達成するには、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物、あるいはこれらの混合物が粉末全体に対して10質量%以上、好ましくは20質量%以上含まれる。特に、主成分として、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物が、粉末全体に対して50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上含有することが推奨される。

[0031] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物、あるいはこれらの混合物からなる粉末を磁石表面に存在させた状態で、磁石と粉末は真空あるいはアルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等の不活性ガス雰囲気中で熱処理される(以後、この処理を吸収処理と称する)。吸収処理温度は磁石体の焼結温度以下である。処理温度の限定理由は以下のとおりである。

[0032] 即ち、当該焼結磁石の焼結温度(T_s °Cと称する)より高い温度で処理すると、(1)焼結磁石の組織が変質し、高い磁気特性が得られなくなる、(2)熱変形により加工寸法が維持できなくなる、(3)拡散させたRが磁石の結晶粒界面だけでなく内部にまで拡散してしまい残留磁束密度が低下する、等の問題が生じるために、処理温度は焼結温度以下、好ましくは($T_s - 10$)°C以下とする。なお、温度の下限は適宜選定されるが、通常350°C以上である。吸収処理時間は1分〜100時間である。1分未満では吸収処理が完了せず、100時間を超えると、焼結磁石の組織が変質する、不可避免的な酸化や成分の蒸発が磁気特性に悪い影響を与えるといった問題が生じやすい。より好ましくは5分〜8時間、特に10分〜6時間である。

[0033] 以上のような吸収処理により、磁石内の希土類に富む粒界相成分に、磁石表面に存在させた粉末に含まれていた R^2 、 R^3 又は R^4 が濃化し、この R^2 、 R^3 又は R^4 が $R_2Fe_{14}B$ 主相粒子の表層部付近で置換される。また、粉末に R^3 のフッ化物又は R^4 の酸フッ化物が含まれている場合、この粉末に含まれているフッ素は、その一部が R^3 又は R^4 と共に磁石内に吸収されることにより、 R^3 又は R^4 の粉末からの供給と磁石の結晶粒界における拡散を著しく高める。

[0034] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物及び R^4 の酸フッ化物に含まれる希土類元素は、Y及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上であるが、上記表層部に濃化し

て結晶磁気異方性を高める効果の特に大きい元素はDy、Tbであるので、粉末に含まれている希土類元素としてはDy及びTbの割合が合計で10原子%以上であることが好適である。更に好ましくは20原子%以上である。また、 R^2 、 R^3 、 R^4 におけるNdとPrの合計濃度が、 R^1 のNdとPrの合計濃度より低いことが好ましい。

- [0035] この吸収処理の結果、残留磁束密度の低減をほとんど伴わずにR-Fe-B系焼結磁石の保磁力が効率的に増大される。
- [0036] 上記吸収処理は、例えば上記粉末を水や有機溶剤に分散させたスラリーに焼結磁石体を投入するなどして、該焼結磁石体表面に上記粉末を付着させた状態で熱処理させることによって行うことができ、このような場合、上記吸収処理において、磁石は粉末に覆われ、磁石同士は離れて存在するので、高温での熱処理であるにもかかわらず吸収処理後に磁石同士が溶着することがない。更に、粉末も熱処理後に磁石に固着することもないため、熱処理用容器に大量に磁石を投入して処理することが可能であり、本発明による製造方法は生産性にも優れていることがわかる。
- [0037] また、吸収処理後、時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、吸収処理温度未満、好ましくは200℃以上で吸収処理温度より10℃低い温度以下、更に好ましくは350℃以上で吸収処理温度より10℃低い温度以下であることが望ましい。また、その雰囲気は真空あるいはAr、He等の不活性ガス中であることが好ましい。時効処理の時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間、特に30分～2時間である。
- [0038] なお、上記粉末を焼結磁石体に存在させる前の上述した焼結磁石体の研削加工時において、研削加工機の冷却液に水系のものを用いる、あるいは加工時に研削面が高温に曝される場合、被研削面に酸化膜が生じ易く、この酸化膜が粉末から磁石体への R^2 、 R^3 又は R^4 成分の吸収反応を妨げることがある。このような場合には、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上を用いて洗浄する、あるいはショットブラストを施して、その酸化膜を除去することで適切な吸収処理ができる。
- [0039] アルカリとしては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム等、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等、有機溶剤としては、アセ

トン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどを使用することができる。この場合、上記アルカリや酸は、磁石体を浸食しない適宜濃度の水溶液として使用することができる。

更には、上記焼結磁石体の表面層を、上記粉末を存在させる前にショットブラストで除去することもできる。

また、上記吸収処理あるいはそれに続く時効処理を施した磁石に対して、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄したり、実用形状に研削することもできる。更には、かかる吸収処理、時効処理、洗浄又は研削後にメッキ又は塗装を施すこともできる。

- [0040] 以上のようにして得られた永久磁石材料は、保磁力の増大した高性能な小型あるいは薄型の永久磁石として用いることができる。

実施例

- [0041] 以下、本発明の具体的態様について実施例をもって詳述するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。なお、下記例で、酸化Dy又はフッ化Dyによる磁石表面空間の占有率(存在率)は、粉末処理後の磁石質量増と粉末物質の真密度より算出した。

- [0042] [実施例1及び比較例1, 2]

純度99質量%以上のNd、Co、Al、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し、この合金溶湯をAr雰囲気中で銅製単ロールに注湯するいわゆるストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成はNdが13.5原子%、Coが1.0原子%、Alが0.5原子%、Bが5.8原子%、Feが残部であり、これを合金Aと称する。合金Aに水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させる、いわゆる水素粉砕により30メッシュ以下の粗粉とした。更に純度99質量%以上のNd、Tb、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを所定量秤量し、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、鑄造した。得られた合金の組成はNdが20原子%、Tbが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部であり、これを合金Bと称する。合金Bは窒素雰囲気中、ブラウンミルを用いて30メッシュ以下に粗粉砕された。

[0043] 続いて、合金A粉末を90質量%、合金B粉末を10質量%秤量して、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粉末は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 $4\mu\text{m}$ に微粉碎された。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。次いで、この成形体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、 $1,060^\circ\text{C}$ で2時間焼結し、 $10\text{mm} \times 20\text{mm} \times$ 厚み 15mm 寸法の磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ (磁気異方性化した方向)に全面研削加工した。

研削加工された磁石体をアルカリ溶液で洗浄した後、酸洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

[0044] 次に、平均粉末粒径が $5\mu\text{m}$ のフッ化ディスプロシウムを質量分率50%でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を1分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化ディスプロシウムによる磁石表面空間の占有率は45%であった。これにAr雰囲気中 900°C で1時間という条件で吸収処理を施し、更に 500°C で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体M1と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP1と称する。

[0045] 磁石体M1、P1の減磁曲線をそれぞれ曲線H1、曲線K1として図1に示し、これらの磁気特性を表1に示した。ディスプロシウムの吸収処理を施していない磁石(P1)の保磁力に対して本発明による磁石は 500kAm^{-1} の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5mT であった。

[0046] 比較のために、合金AのNd一部をDyで置換した組成合金を用いて磁石を作製し、 500kAm^{-1} の保磁力増大を図ったところ、残留磁束密度は 50mT 低下した。この磁石体P2の磁気特性も表1に併記してある。

磁石体M1のSEMによる反射電子像とEPMAによるDy、Nd、F、Oにおける各組成像を図2に示す。処理前の磁石にはDy及びFは含まれていないので、図2におけるDy及びFの存在は、本発明の吸収処理によるものである。吸収されたDyは結晶粒界近傍にのみ濃化している。一方、フッ素(F)も粒界部に存在し、処理前から磁石内

に含まれている不可避的不純物である酸化物と結合して酸フッ化物を形成している。このDyの分布により、残留磁束密度の低下を最小限に抑えながら保磁力を増大させることが可能となった。

[0047] [実施例2]

実施例1と同様な方法で20mm×30mm×3mmの磁石体を作製した。

平均粉末粒径が10 μ mの酸フッ化ディスプロシウムを質量分率50%でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を1分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時の酸フッ化ディスプロシウムによる磁石表面空間の占有率は45%であった。これにAr雰囲気中900℃で1時間という条件で吸収処理を施し、更に500℃で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体M2と称する。

磁石体M2の磁気特性も表1に併記した。ディスプロシウムの吸収処理を施していない磁石(P1)の保磁力に対して本発明による磁石は470kAm⁻¹の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は3mTであった。

[0048] [実施例3]

実施例1と同様な方法で10mm×20mm×1.5mmの磁石体を作製した。

平均粉末粒径が5 μ mのフッ化テルビウムを質量分率50%でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を1分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化テルビウムによる磁石表面空間の占有率は45%であった。これにAr雰囲気中900℃で1時間という条件で吸収処理を施し、更に500℃で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体M3と称する。

磁石体M3の磁気特性も表1に併記した。テルビウムの吸収処理を施していない磁石(P1)の保磁力に対して本発明による磁石は800kAm⁻¹の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は5mTであった。

[0049] [実施例4及び比較例3]

純度99質量%以上のNd、Co、Al、Fe、Cuメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し、この合金溶湯をAr雰囲気中で銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成はNdが13.

5原子%、Coが1.0原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.2原子%、Bが5.9原子%、Feが残部であった。これに水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させる、いわゆる水素粉碎により30メッシュ以下の粗粉とした。

- [0050] この粗粉末は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 $4\mu\text{m}$ に微粉碎された。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。次いで、この成形体をAr雰囲気中の焼結炉内に投入し、 $1,060^\circ\text{C}$ で2時間焼結し、 $10\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚み 15mm 寸法の磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより $20\text{mm}\times 4\text{mm}\times 1\text{mm}$ に全面研削加工された。

研削加工された磁石体をアルカリ溶液で洗浄した後、酸洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

- [0051] 次に、平均粉末粒径が $5\mu\text{m}$ のフッ化テルビウムを質量分率50%でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を1分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時のフッ化テルビウムによる磁石表面空間の占有率は45%であった。これにAr雰囲気中 900°C で1時間という条件で吸収処理を施し、更に 500°C で1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体M4と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP3と称する。

磁石体M4及びP3の磁気特性も表1に併記した。テルビウムの吸収処理を施していない磁石(P3)の保磁力に対して本発明による磁石は 800kAm^{-1} の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は 5mT であった。

- [0052] [表1]

		Br [T]	HcJ [kAm ⁻¹]	(BH) max [kJm ⁻³]
実施例 1	M1	1. 415	1, 500	390
実施例 2	M2	1. 417	1, 470	393
実施例 3	M3	1. 415	1, 800	390
実施例 4	M4	1. 445	1, 600	407
比較例 1	P1	1. 420	1, 000	395
比較例 2	P2	1. 370	1, 500	368
比較例 3	P3	1. 450	800	412

[0053] [実施例5、比較例4, 5]

純度99質量%以上のNd、Co、Al、Feメタルとフェロボロンを所定量秤量してAr雰囲気中で高周波溶解し、この合金溶湯をAr雰囲気中で銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により薄板状の合金とした。得られた合金の組成は、Ndが13. 5原子%、Coが1. 0原子%、Alが0. 5原子%、Bが5. 8原子%、Feが残部であり、これを合金Cと称する。合金Cに水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させる、いわゆる水素粉砕により30メッシュ以下の粗粉とした。更に純度99質量%以上のNd、Tb、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを所定量秤量し、Ar雰囲気中で高周波溶解した後、鑄造した。得られた合金の組成は、Ndが20原子%、Tbが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部であり、これを合金Dと称する。合金Dは窒素雰囲気中、ブラウンミルを用いて30メッシュ以下に粗粉砕された。

[0054] 続いて、合金C粉末を90質量%、合金D粉末を10質量%秤量して、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粉末は、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4 μ mに微粉砕した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成形した。次いで、この成形体はAr雰囲気中の焼結炉内に投入され、1, 060℃で2時間焼結し、10

mm×20mm×厚み15mm寸法の磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより4mm×4mm×磁気異方性化した方向0.5mmに全面研削加工された。

研削加工された磁石体をアルカリ溶液で洗浄した後、酸洗浄して乾燥させた。各洗浄の前後には純水による洗浄工程が含まれている。

[0055] 次に、平均粒子径が1 μ mの酸化ディスプロシウム粉末を質量分率50%でエタノールと混合し、これに超音波を印加しながら磁石体を1分間浸した。引き上げた磁石は直ちに熱風により乾燥させた。この時の酸化ディスプロシウムによる磁石表面空間の占有率は50容積%であった。これにAr雰囲気中900°Cで1時間という条件で吸収処理を施し、更に500°Cで1時間時効処理して急冷することで、磁石体を得た。これを磁石体M5と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体も作製した。これをP4と称する。

[0056] 磁石体M5、P4の減磁曲線をそれぞれ曲線H2、曲線K2として図3に示し、これらの磁気特性を表2に示した。ディスプロシウムの吸収処理を施していない磁石(P4)の保磁力に対して、本発明による磁石は400kAm⁻¹の保磁力増大が認められる。また、残留磁束密度の低下は認められなかった。

[0057] 更に比較例5として、前述の合金CのNdの一部をDyで置換した以外は実施例5と同様な組成合金を用いて吸収処理を行わずに焼結体磁石を作製し、400kAm⁻¹の保磁力増大を図ったところ、残留磁束密度は40mT低下した。この磁石体P5の磁気特性を表2に併記する。

[0058] [表2]

		Br [T]	H _{cj} [kAm ⁻¹]	(BH) _{max} [kJm ⁻³]
実施例 5	M5	1. 420	1, 400	395
比較例 4	P4	1. 420	1, 000	395
比較例 5	P5	1. 380	1, 400	375

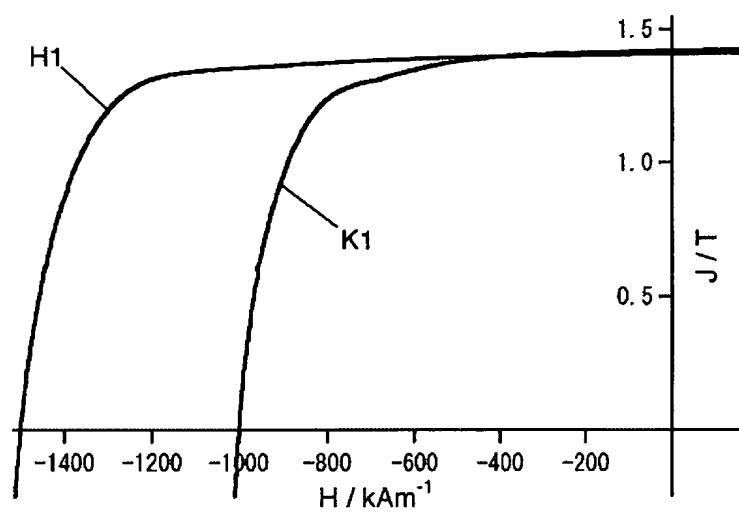
請求の範囲

- [1] R^1 -Fe-B系組成 (R^1 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体に対し、 R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 (R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) を含有する粉末を当該磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び粉末を当該磁石の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。
- [2] 熱処理される焼結磁石体が、最大部の寸法が100mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が10mm以下の形状を有することを特徴とする請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [3] 熱処理される焼結磁石体が、最大部の寸法が20mm以下で且つ磁気異方性化した方向の寸法が2mm以下の形状を有することを特徴とする請求項2記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [4] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末の磁石体表面に対する存在量が、この磁石体の表面から距離1mm以内の当該磁石体を取り囲む空間内に、平均的な占有率で10%以上であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [5] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有する粉末の平均粒子径が100 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [6] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 (R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) の R^2 、 R^3 、 R^4 に10原子%以上のDy又はTbの1種以上が含まれることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [7] R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末を用い、 R^3 及び／又は R^4 と共にフッ素を焼結磁石体に吸収させたことを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [8] 前記 R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末において、 R^3 及び／

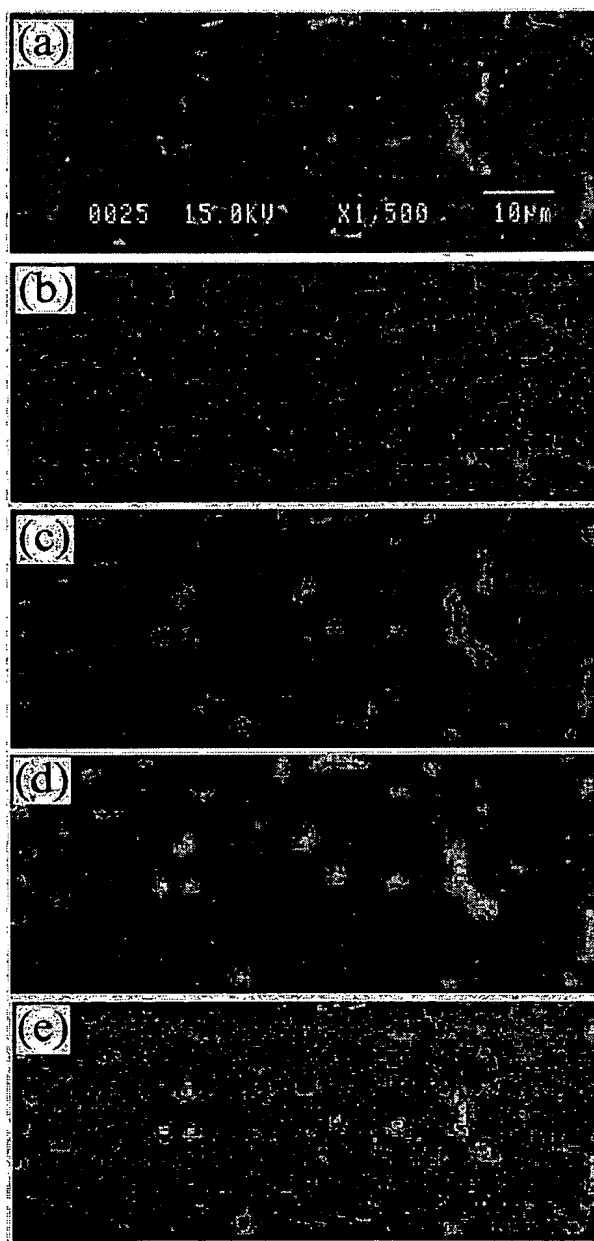
又は R^4 に10原子%以上のDy及び／又はTbが含まれ且つ R^3 及び／又は R^4 におけるNdとPrの合計濃度が前記 R^1 におけるNdとPrの合計濃度より低いことを特徴とする請求項7記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

- [9] 前記 R^3 のフッ化物及び／又は R^4 の酸フッ化物を含有する粉末において、 R^3 のフッ化物と R^4 の酸フッ化物が合計で10質量%以上含まれ、残部に R^5 の炭化物、窒化物、酸化物、水酸化物、水素化物から選ばれる1種又は2種以上(R^5 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)を含むことを特徴とする請求項7又は8記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [10] 上記熱処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [11] R^2 の酸化物、 R^3 のフッ化物、 R^4 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上(R^2 、 R^3 、 R^4 はY及びScを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)からなる平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして前記磁石体表面に存在させることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [12] 上記焼結磁石体を、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄した後、上記粉末を磁石体表面に存在させて上記熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [13] 上記焼結磁石体の表面層を、ショットブラストで除去した後、上記粉末を磁石体表面に存在させて上記熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至11のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。
- [14] 熱処理後の最終処理として、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上による洗浄処理、研削処理、又はメッキもしくは塗装処理を行うことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

[図1]



[図2]



[図3]

